



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Masaru KIHARA

Serial Number: 10/720,700

Filed: November 25, 2003

For: NICKEL HYDROGEN SECONDARY BATTERY

Attorney Docket No.: 032134

Customer No.: 38834

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

June 10, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2003-345997, filed on November 28, 2002

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 50-2866.

Respectfully submitted,
WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP

Sadao Kinashi
Reg. No.: 48,075

1250 Connecticut Avenue, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20036
Tel: (202) 822-1100
Fax: (202) 822-1111
SK/ll

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月28日

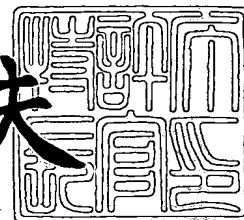
出願番号
Application Number: 特願2002-345997
[ST. 10/C]: [JP 2002-345997]

出願人
Applicant(s): 三洋電機株式会社

2003年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



特願 2002-345997

【書類名】 特許願
【整理番号】 YLT1020010
【提出日】 平成14年11月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/32
H01M 4/52
H01M 10/30

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内
【氏名】 木原 勝

【特許出願人】
【識別番号】 000001889
【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】
【識別番号】 100090022
【弁理士】
【氏名又は名称】 長門 侃二
【電話番号】 03-3459-7521

【選任した代理人】
【識別番号】 100116447
【弁理士】
【氏名又は名称】 山中 純一
【電話番号】 03-3459-7521

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 007537
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

出証特 2003-3093418

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200060

【包括委任状番号】 0200059

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ニッケル水素二次電池

【特許請求の範囲】

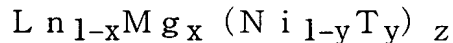
【請求項 1】 水酸化ニッケルを含有する正極と、

前記正極にセパレータを介して対向して配置されている、水素吸蔵合金を含有する負極と、

アルカリ電解液とが容器内に収納されてなるニッケル水素二次電池において、

前記正極は、Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, Mo および Ta よりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を更に含有し、かつ、

前記水素吸蔵合金の組成は、一般式：



(ただし、式中、Ln はランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr および Hf よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、T は V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P および B よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、x, y, z はそれぞれ、 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2.5 \leq z \leq 4.5$ として規定される数値である)

で示されることを特徴とするニッケル水素二次電池。

【請求項 2】 前記水酸化ニッケルの表面はコバルト化合物で被覆されていることを特徴とする請求項 1 に記載のニッケル水素二次電池。

【請求項 3】 前記コバルト化合物は、結晶構造が乱れているとともにアルカリカチオンを含有している高次コバルト化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のニッケル水素二次電池。

【請求項 4】 前記水酸化ニッケルに含まれるニッケル元素の平均価数は 2 価を超えていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のニッケル水素二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はニッケル水素二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

ニッケル水素二次電池は水酸化ニッケルを活性物質とする正極を備えている。この正極は、例えば温度 20℃ の常温雰囲気下では高いエネルギー密度を有するものの、高温雰囲気下ではそれが低下してしまう。このことは、高温雰囲気下で正極の酸素発生電位が低下することに起因している。すなわち、高温雰囲気下で電池を充電している際には、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルへ転化する反応と同時に酸素発生反応が起こり、水酸化ニッケルが十分に充電されず、その結果として活性物質の利用率が低下してしまうのである。

【0003】

そこで、このような酸素発生反応を抑制し、高温雰囲気下での充電効率を高めた正極として、水酸化ニッケルとともに所定の添加物を含有する正極が提案されている。具体的には、金属イットリウム粉末やイットリウム化合物粉末が添加された正極（例えば、特許文献 1 参照）や、Ca 等が添加された正極が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 10-294109 号公報

【0005】

【特許文献 2】

特開平 10-261412 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら特許文献 1、2 に記載された正極を用いたニッケル水素二次電池にあつては、長時間に亘って連続若しくは断続的に充電した場合の連続充電特性が満足できる水準に達していないという問題がある。この問題は、以下の理由で発生する。

【0007】

すなわち、正極は金属イットリウム等を含む添加剤によって酸素発生電位が高められているので、電池充電の際には、高い充電効率で水酸化ニッケルの充電反応が進行する。そして長時間に亘って連続若しくは断続的に充電を行った場合、その高い充電効率のゆえに、正極における充電領域は、ベータ型のオキシ水酸化ニッケルの生成領域を超えて、ガンマ型のオキシ水酸化ニッケルの生成領域にまで達するので、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルが生成してくる。

【0008】

このように正極でガンマ型のオキシ水酸化ニッケルが生成すると、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルはベータ型オキシ水酸化ニッケルよりも低密度であるため、正極若しくは正極活物質は膨化し、その結果、正極内部にアルカリ電解液が吸収されて保持されるようになる。したがって、相対的に電池内で電極反応に寄与するアルカリ電解液の量が減少してしまい、電池は充放電し難くなり、電池容量が低下する。すなわち、連続充電を行った場合には電池容量が低下してしまう。

【0009】

本発明は、このような課題に対処するためになされたものであって、高温雰囲気下での充電特性、および、連続充電特性が優れているニッケル水素二次電池の提供を目的とする。

【0010】

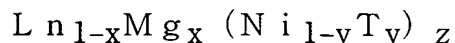
【課題を解決するための手段】

発明者は、このような高温連続充電時における電池容量低下の問題を解決すべく、種々検討を重ねた結果、負極の水素吸蔵合金としてMg元素を含有する水素吸蔵合金、例えばRe-Mg-Ni合金（ただし、Reは希土類元素を示す）を使用することで、高温連続充電時に生じる上記の問題を改善できることを見出し、本発明のニッケル水素二次電池を開発するに至った。

【0011】

すなわち、上記目的を達成するために、本発明によれば、水酸化ニッケルを含有する正極と、前記正極にセパレータを介して対向して配置されている、水素吸蔵合金を含有する負極と、アルカリ電解液とが容器内に収納されてなるニッケル水素二次電池において、前記正極は、Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb

、Ti, W, Mo および Ta よりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を更に含有し、かつ、前記水素吸蔵合金の組成は、一般式：



(ただし、式中、Ln はランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr および Hf よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、T は V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P および B よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、x, y, z はそれぞれ、 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2.5 \leq z \leq 4.5$ として規定される数値である)

で示されることを特徴とするニッケル水素二次電池が提供される(請求項 1)。

【0012】

前記水酸化ニッケルの表面はコバルト化合物で被覆されていることが好ましい(請求項 2)。

また、前記コバルト化合物は、結晶構造が乱れているとともにアルカリカチオンを含有している高次コバルト化合物であることが好ましい(請求項 3)。

そして、前記水酸化ニッケルに含まれるニッケル元素の平均価数は 2 価を超えていることが好ましい(請求項 4)。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の一実施形態例のニッケル水素二次電池(以下、電池 A という)について詳述する。

電池 A は、後述する正極及び負極を備えている外は、公知の電池と同じ構成を有している。例えば電池 A は、負極端子を兼ねる、一端が開口した有底円筒形状の電池容器を有し、この開口は正極端子を兼ねる封口体により閉塞されている。電池容器内には、それぞれ板状の正極と負極とが、セパレータを介して巻回されてセパレータを挟んで互いに対向した状態で収容され、正極と正極端子との間、および負極と負極端子との間は、それぞれ電氣的に接続されている。そして、これら電極とともに、電池容器内にはアルカリ電解液が収容されている。

【0014】

なお、セパレータとしては、例えば、ポリアミド繊維製不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布に親水性官能基を付与したものを挙げることができる。また、アルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、及びこれらのうち2つ以上を混合した水溶液等を用いることができる。

【0015】

1. 正極

正極は、正極用芯体を有し、この芯体には正極用合剤が担持されている。ここで、正極用芯体は、公知のものでよく、例えば、多孔質構造を有するスポンジ状ニッケル等を使用することができる。

本発明においては、正極用合剤は、正極活物質、添加剤、および、結着剤とからなる。結着剤は公知のものでよく、親水性若しくは疎水性のポリマー等を使用することができ、それぞれの一例として、前者としてカルボキシメチルセルローズ (CMC)、後者としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を挙げることができる。

【0016】

正極活物質についても公知のものを使用することができ、例えば、水酸化ニッケル粒子の外、ニッケルの平均価数が2.0を超えている水酸化ニッケル粒子（以下、高次水酸化ニッケル粒子ともいう）を用いることができる。また、これら水酸化ニッケル粒子および高次水酸化ニッケル粒子は、コバルト、亜鉛、カドミウム等を固溶していてもよい。そして、これら水酸化ニッケル粒子及び高次水酸化ニッケル粒子は、コバルト化合物からなる被覆層を表面に有する粒子（以下、複合粒子ともいう）であってもよい。更には、複合粒子は、コバルト化合物がNa等のアルカリカチオンを含有している粒子であってもよい。

【0017】

ここで、複合粒子における被覆層のコバルト化合物としては、例えば、三酸化二コバルト (Co_2O_3)、コバルト金属 (Co)、一酸化コバルト (CoO)、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) 等を挙げることができる。

上記した正極活物質のうち複合粒子は、その表面を互いに接触した状態で芯体

に担持されているので、正極内に良好な導電ネットワークを形成し、正極活物質としての利用率は向上し、もって高容量の電池を得ることができるので好ましい。

【0018】

そして、複合粒子のコバルト化合物は、コバルトの平均価数が2.0を超えている高次コバルト化合物であることが好ましく、さらには、Na, K, Li等のアルカリカチオンを含む高次コバルト化合物であることがより好ましい。

その理由は、高次水酸化ニッケル粒子の表面がアルカリカチオンを含む高次コバルト化合物により被覆されている場合、被覆層の高次コバルト化合物と内部の高次水酸化ニッケルとの境界が消失して、それらの間における結合が強固になって被覆層を含む粒子全体としての機械的強度が増大すると同時に、それらの間での電気抵抗が低下して、高率放電時の容量が大きくなるからである。

【0019】

なお、上記したアルカリカチオンはコバルト化合物の酸化を抑制する作用効果を発揮し、もってコバルト化合物の安定性を確保し、電池を放置した際の自己放電を抑制することにも寄与する。

本発明において、正極合剤に含まれる添加剤は、Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, MoおよびTaよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を含有する化合物の粒子からなる。このような化合物としては、例えば、 Y_2O_3 , Nb_2O_5 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , $Ca(OH)_2$, SrO , $Ba(OH)_2$, TiO_2 , WO_2 , WO_3 , MoO_2 , MoO_3 , Ta_2O_5 等を挙げることができる。

【0020】

これらの元素は、正極における酸素過電圧を大きくし、もって、電池Aの充電特性、特に高温雰囲気下における短時間での充電特性を向上させるという作用効果を発揮する。

なお、上記した高次水酸化ニッケル粒子、または、表面がコバルト化合物で被覆された高次水酸化ニッケル粒子は以下のようにして製造される。

【0021】

すなわち、高次水酸化ニッケル粒子は、公知の方法により得られた水酸化ニッケル粒子をアルカリ水溶液中で攪拌しながら、酸化剤として例えば次亜塩素酸ナトリウムを所定量滴下し、水酸化ニッケル粒子中の主成分である水酸化ニッケルを高次水酸化ニッケルに酸化する。このとき、高次水酸化ニッケルにおけるニッケルの平均価数は、添加する次亜塩素酸ナトリウムの量によって調整することが可能である。高次水酸化ニッケルにおいて、ニッケルの平均価数は2価を超えることが負極に吸蔵されたまま放出されない不可逆な水素量を減少させる点で好ましく、より好ましくは2.05～2.30価、さらに好ましくは、2.10～2.30価の範囲である。

【0022】

さらに、表面がコバルト化合物で被覆された高次水酸化ニッケル粒子は、あらかじめ水酸化ニッケル粒子表面をコバルト化合物で被覆したのち、アルカリ水溶液と酸化剤の共存下で加熱処理して粒子内部の水酸化ニッケルを高次化することによって製造することができる。

また、表面がアルカリカチオンを含有する高次コバルト化合物で被覆された高次水酸化ニッケル粒子を製造する方法は以下の通りである。すなわち、上記と同様、あらかじめ水酸化ニッケル粒子表面をコバルト化合物で被覆したのち、この複合粒子に対して所定割合で水酸化ナトリウムを所定時間噴霧することにより、アルカリカチオンを含有するコバルト化合物の被覆層を有する水酸化ニッケル粒子を得る。ついで、上記と同様にこの被覆層を有する水酸化ニッケル粒子をアルカリ水溶液と酸化剤の共存下で加熱処理して、被覆層のコバルト化合物と内部の水酸化ニッケルを同時に高次化する。

【0023】

この方法によれば、水酸化ニッケル粒子の表面を被覆する水酸化コバルトの結晶構造に乱れを生じるとともに、水酸化コバルトの酸化が強力に促進されて、コバルトの平均価数が2価を超えて、例えば、コバルトの平均化数が2.7～3.3価の高次コバルト化合物となり、その結果、正極内の導電ネットワークの導電性がさらに向上して、電池容量が増大する。

【0024】

なお、コバルト化合物の結晶構造が乱されるということは、点欠陥、線欠陥、もしくは面欠陥等の格子欠陥を多く含んでいることをいう。例えば、点欠陥は、侵入型もしくは置換型の不純物を結晶格子内に含むことにより生じ、点欠陥の発生によって結晶格子が歪む。

そして、コバルト化合物の結晶構造が乱れているか否かということとは、例えばX線回折法で確認することができる。

【0025】

2. 負極

負極は、負極用芯体を有し、この芯体には負極用合剤が担持されている。ここで、負極用芯体は、公知のものでよく、例えば、パンチングメタル等を使用することができる。

本発明においては、負極用合剤は、負極活物質である水素を放出及び吸蔵可能な水素吸蔵合金と、結着剤とからなる。なお、結着剤としては、正極の場合と同様に公知のものを使用することができる。

【0026】

本発明においては、負極用合剤の水素吸蔵合金はMg元素を含有していることを特徴とし、Mg元素を含有する水素吸蔵合金の作用は次のように説明される。

ニッケル水素二次電池の充電及び放電過程で、例えばRe-Mg-Ni合金からは、合金成分として含まれるMg元素がアルカリ電解液中に Mg^{2+} イオンとして極微量溶解する。そして、アルカリ電解液中に溶解した Mg^{2+} イオンはアルカリ電解液中を移動して正極に到達し、正極中に含まれるようになる。

【0027】

かくして正極に含まれたMg元素は、詳細なメカニズムは不明であるが、連続充電時のガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制し、また、ガンマ型のオキシ水酸化ニッケルが生成されたとしてもアルカリ電解液の正極への吸収を抑制する。

尚、Mg元素を含有する水素吸蔵合金を用いない場合であっても、 Mg^{2+} イオンを含有するアルカリ電解液を用いれば、ある程度は、上記した作用の場合と同様にMg元素を正極に含ませることができる。しかしながら、アルカリ電解液へ

の Mg^{2+} イオンの溶解度は限られているため、高温連続充電時の容量低下を許容レベルまで抑制するために必要な量の Mg 元素をアルカリ電解液に加えた場合、電解液に未溶解の Mg 元素が電池内部の不所望の箇所にて析出する。また、 Mg 元素の添加量を溶解限度内に留めた場合は、連続充電が終了する前にアルカリ電解液中の Mg^{2+} イオンが枯渇するため、連続充電の途中からガンマ型オキシ水酸化ニッケルが生成するようになって正極の膨化が起こり、アルカリ電解液の正極への吸収を十分に抑制できない。

【0028】

これに対し、水素吸蔵合金が Mg 元素を含有する場合、アルカリ電解液中の Mg^{2+} が正極に移動しても、新たな Mg^{2+} イオンが水素吸蔵合金からアルカリ電解液中に溶解するので、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制するために必要十分な Mg^{2+} イオンを正極に供給し続けることができる。また水素吸蔵合金から溶解する Mg^{2+} イオンの量は微量であるため、 Mg 元素が電池内の不所望の箇所に析出することもない。また、正極に Mg を予め添加しようとしても電解液への溶解を経由して正極の所望箇所に析出させることになるので、上記アルカリ電解液に Mg^{2+} を添加する場合と同じ結果になることが考えられる。

【0029】

そして、本発明において上記効果を発現するためには、 Mg 元素を含有する $Re-Mg-Ni$ 合金として、一般式：

$$Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z \quad \dots (1)$$

(ただし、式中、 Ln はランタノイド元素、 Ca , Sr , Sc , Y , Ti , Zr および Hf よりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 T は V , Nb , Ta , Cr , Mo , Mn , Fe , Co , Al , Ga , Zn , Sn , In , Cu , Si , P および B よりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 x , y , z はそれぞれ、 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2.5 \leq z \leq 4.5$ として規定される数値である)

で示される水素吸蔵合金を使用することが望ましい。

【0030】

ここで、上記した一般式 (1) における、 x , y , z の数値範囲の限定理由は

以下のとおりである。

y については、y の値が 0.5 を超えると水素吸蔵合金の水素吸蔵量が低下するためである。

z については、z の値が 2.5 未満であると、水素吸蔵合金の水素の保持能力が強くなりすぎて吸蔵した水素を放出しなくなるからであり、逆に、z が 4.5 を超えると、水素吸蔵合金の水素吸蔵サイトが減少して水素吸蔵量が低下するからである。

【0031】

そして、一般式 (1) で示される水素吸蔵合金において、ニッケル水素二次電池の寿命をさらに増大するためには、上記一般式 (1) 中の L_n を構成する元素における L_a 元素の含有量がある程度抑えることが好ましく、具体的には L_a の含有率を 50 質量%以下にすることが好ましい。

【0032】

【実施例】

実施例 1

1. 正極の作製

換算量で Ni に対して、 Zn が 3 質量%、 Co が 1 質量%の比率となるように、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液を調製した。この混合水溶液に対して、攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して反応させた。そのとき、反応中の混合水溶液の pH を 13 ~ 14 に保持し、混合水溶液中に略球形状の水酸化ニッケル粒子を析出させた。そして、この水酸化ニッケル粒子を、10 倍量の純水にて 3 回洗浄したのち、脱水、乾燥し、水酸化ニッケル粒子の粉末を製造した。

【0033】

次に、この粉末と、5 質量%相当量の三酸化二イットリウム (Y_2O_3) 粉末と、40 質量%相当量の HPC (ヒドロキシプロピルセルロース) 分散液 (分散媒: 水 40 質量部、固形分 60 質量部) とを、水酸化ニッケル粉末と Y_2O_3 粉末とが均一に分散するよう混合して、正極活物質スラリーを得た。この活物質スラリーを発泡ニッケル基板に充填し、乾燥した後、この発泡ニッケル基板をプレス、

裁断し、AAサイズのニッケル水素二次電池用の非焼結式正極を作製した。

【0034】

2. 負極の作製

質量%で75%のLa、15%のNd、および10%のPrを主成分とするMm（ミッシュメタル）、Mg、Ni、Co、およびAlをモル比で0.7:0.3:3.1:0.1:0.2の割合で含有する水素吸蔵合金のインゴットを誘導溶解炉を用いて調製した。すなわち、上記組成の金属をアルゴン雰囲気中で1000℃、10時間の熱処理を行い、一般式： $Mm_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.1}Co_{0.1}Al_{0.2}$ で表わされる組成を有する水素吸蔵合金のインゴットを得た。

【0035】

この水素吸蔵合金を、Cu-K α 線をX線源とするX線回折法により分析した結果、その結晶構造はCe₂Ni₇型であった。

ついで、このインゴットを不活性ガス雰囲気中で機械的に粉碎し、篩分けにより400～200メッシュの範囲の粒径を有する合金粉末を選別した。この選別された合金粉末に対して、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置を使用して粒度分布を測定を行なった結果、重量積分50%に相当する平均粒径は45 μ mであった。

【0036】

その後、この合金粉末100質量部に対してポリアクリル酸ナトリウム0.4質量部、カルボキシメチルセルロース0.1質量部、および、ポリテトラフルオロエチレン分散液（分散媒：水40質量部、固形分60質量部）2.5質量部を加えて混練して負極活物質スラリーを得た。

この負極活物質スラリーを、表面にNiめっきを施した厚さ60 μ mのFe製パンチングメタル基板の両面に均等に、かつ、各面における厚さが一定になるように塗着し、乾燥した。そして、このパンチングメタル基板をプレスしてから裁断し、AAサイズのニッケル水素二次電池用の負極を作製した。

【0037】

3. ニッケル水素二次電池の組立て

上記のようにして作製した負極と正極とを、ポリプロピレンまたはナイロン製

の不織布からなるセパレータを介して積層して、電池容器に収納したのち、この容器内に、リチウム、ナトリウムを含有した濃度 30 質量%の水酸化カリウム水溶液を注入して、公称容量 1200 mAh の AA サイズのニッケル水素二次電池を作製した。

【0038】

実施例 2 ~ 11

正極作製の際に、 Y_2O_3 粉末に代えて、 Nb_2O_5 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 $Ca(OH)_2$ 、 SrO 、 $Ba(OH)_2$ 、 TiO_2 、 WO_3 、 MoO_3 または Ta_2O_5 からなる粉末を 5 質量%相当量添加し、表 1 に示したように水素吸蔵合金における x の値を変化させたこと以外は実施例 1 と同様にして、公称容量 1200 mAh の AA サイズのニッケル水素二次電池を作製した。

【0039】

実施例 12

正極作製の際に、水酸化ニッケル粒子からなる粉末に代えて、水酸化ニッケル粒子の表面が水酸化コバルトからなる被覆層で被覆された複合粒子の粉末を用いた以外は実施例 1 と同様にして、公称容量 1200 mAh の AA サイズのニッケル水素二次電池を作製した。

【0040】

すなわち、正極作製の際に、混合水溶液中に水酸化ニッケル粒子を析出させた後、更に、そこに硫酸コバルト水溶液を添加して反応させた。ここにおいて、反応中の混合水溶液の pH を 9 ~ 10 に保持し、先に析出した略球状の水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトを析出させた。そして、この水酸化コバルトで表面が被覆された略球状の水酸化ニッケル粒子を、10 倍量の純水にて 3 回洗浄したのち、脱水、乾燥し、水酸化ニッケル粒子の表面が水酸化コバルトで被覆された複合粒子の粉末を製造した。

【0041】

実施例 13

正極作製の際に、被覆層の水酸化コバルトの結晶構造を乱すとともにアルカリカチオンを含有させた以外は、実施例 12 と同様にして、公称容量 1200 mA

hのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

すなわち、実施例12の場合と同様にして複合粒子からなる粉末を得た後に、この粉末に対して、温度100℃の加熱雰囲気下で濃度25質量%の水酸化ナトリウムを0.5時間噴霧する。ついで、この粉末を10倍量の純水にて3回洗浄したのち、脱水、乾燥して、水酸化ニッケルの表面が、結晶構造が乱されかつアルカリカチオンを含有する水酸化コバルトで被覆された複合粒子からなる粉末を製造した。そして、この粉末を正極活物質として用いた。

【0042】

実施例14

正極作製の際に、高次水酸化コバルト粒子の表面に結晶構造の乱れた高次コバルト化合物の被覆層が形成された複合粒子を活物質として用いた以外は実施例13と同様にして、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

【0043】

すなわち、実施例13の場合と同様にして、水酸化ニッケル粒子の表面が、結晶構造が乱されるとともにアルカリカチオンを含有する水酸化コバルトの被覆層で被われた複合粒子の粉末を得た後に、この粉末を、温度60℃に維持された濃度32質量%の水酸化ナトリウム水溶液中に投入した。そして、この水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら、そこに次亜塩素酸ナトリウムを所定量滴下した。これにより、被覆層の水酸化コバルト及び被覆層で覆われた水酸化ニッケルが酸化されて、それぞれ高次コバルト化合物、高次水酸化ニッケルに転化した。

【0044】

その後、この粒子を10倍量の純水にて3回洗浄したのち、脱水、乾燥して、高次水酸化コバルト粒子の表面が、結晶構造を乱されるとともにアルカリカチオンを含有する高次コバルト化合物からなる被覆層で覆われた複合粒子の粉末を製造した。

ここで、滴下する次亜塩素酸ナトリウムの量を適宜調整してニッケルの価数を制御することができる。本実施例では、水酸化ニッケル粒子に含まれるニッケルのうち、20%のニッケルにおいて価数が2価から3価に変化するように、換言

すれば、ニッケルの平均価数が 2.2 価になるように滴下量を設定した。

【0045】

実施例 15

正極作製の際に、滴下する次亜塩素酸ナトリウムの量を調整して、高次水酸化ニッケルにおけるニッケルの平均価数を 2.4 価とした以外は実施例 14 と同様にして、公称容量 1200 mAh の AA サイズのニッケル水素二次電池を作製した。

【0046】

比較例 1

負極作製の際に、組成が一般式： $Mm_{1.0}Ni_{4.1}Co_{0.3}Mn_{0.4}Al_{0.2}$ で表わされ、AB₅型の結晶構造を有する公知の水素吸蔵合金のインゴットを用いた以外は実施例 1 の場合と同様にして、公称容量 1200 mAh の AA サイズのニッケル水素二次電池を作製した。

【0047】

比較例 2

負極作製の際に、組成が一般式： $Mm_{1.0}Ni_{4.0}Co_{0.6}Mn_{0.1}Al_{0.3}$ で表わされ、AB₅型の結晶構造を有する公知の水素吸蔵合金のインゴットを用いた以外は実施例 2 の場合と同様にして、公称容量 1200 mAh の AA サイズのニッケル水素二次電池を作製した。

【0048】

比較例 3

正極作製の際に、Y₂O₃粉末を添加しなかったこと以外は実施例 1 の場合と同様にして、公称容量 1200 mAh の AA サイズのニッケル水素二次電池を作製した。

比較例 4, 5

正極作製の際に、表 1 に示したように水素吸蔵合金における x の値を変化させたこと以外は実施例 1 と同様にして、公称容量 1200 mAh の AA サイズのニッケル水素二次電池を作製した。

【0049】

4. 電池の評価試験

得られた全ての実施例及び比較例のニッケル水素二次電池について、以下の評価試験を行い、結果を表 1 に示した。なお、表中、これらの結果は、比較例 3 の電池 Z の結果を 1 0 0 としたときの相対値として示されている。

(1) 電池容量測定

1 2 0 m A の電流で 1 6 時間充電し、1 2 0 0 m A の電流で終止電圧 0 . 5 V まで放電する電池容量測定を温度 2 5 ℃の室温下と、温度 6 0 ℃にて行なった。

【0 0 5 0】

(2) 連続充電試験

温度 6 0 ℃の雰囲気下で、1 2 0 m A の電流で 2 週間充電してから 1 2 0 0 m A の電流で終止電圧 0 . 5 V まで放電する電池容量測定を、測定された電池容量が最初に測定された電池容量の 6 0 % 以下になるまで繰り返し行ない、その繰り返した数を連続充電寿命として計数した。

【0 0 5 1】

【表 1】

	電極材料					評価結果		
	正極			被覆層	負極活物質	容量		連続充電 寿命
	正極活物質	ニッケルの 平均価数	添加物			室温	60℃	
実施例 1	水酸化ニッケル	2.0	Y ₂ O ₃	なし	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	165	98
実施例 2	水酸化ニッケル	2.0	Nb ₂ O ₅	なし	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	164	102
実施例 3	水酸化ニッケル	2.0	Yb ₂ O ₃	なし	Mm _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	164	101
実施例 4	水酸化ニッケル	2.0	Er ₂ O ₃	なし	Mm _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	165	100
実施例 5	水酸化ニッケル	2.0	Ca(OH) ₂	なし	Mm _{0.6} Mg _{0.4} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	163	99
実施例 6	水酸化ニッケル	2.0	SrO	なし	Mm _{0.5} Mg _{0.5} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	166	100
実施例 7	水酸化ニッケル	2.0	Ba(OH) ₂	なし	Mm _{0.4} Mg _{0.6} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	164	100
実施例 8	水酸化ニッケル	2.0	TiO ₂	なし	Mm _{0.3} Mg _{0.7} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	164	99
実施例 9	水酸化ニッケル	2.0	W ₂ O ₃	なし	Mm _{0.2} Mg _{0.8} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	165	102
実施例 10	水酸化ニッケル	2.0	MoO ₃	なし	Mm _{0.1} Mg _{0.9} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	163	100
実施例 11	水酸化ニッケル	2.0	Ta ₂ O ₅	なし	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	163	100
実施例 12	水酸化ニッケル	2.0	Y ₂ O ₃	水酸化コバルト	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	102	168	99
実施例 13	水酸化ニッケル	2.0	Y ₂ O ₃	アルカリカチオン含有 水酸化コバルト	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	105	170	100
実施例 14	高次水酸化ニッケル	2.2	Y ₂ O ₃	アルカリカチオン含有 高次コバルト化合物	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	107	172	101
実施例 15	高次水酸化ニッケル	2.4	Y ₂ O ₃	アルカリカチオン含有 高次コバルト化合物	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	107	172	101
比較例 1	水酸化ニッケル	2.0	Y ₂ O ₃	なし	Mm _{1.0} Ni _{4.1} Co _{0.3} Mn _{0.4} Al _{0.2}	100	165	72
比較例 2	水酸化ニッケル	2.0	Nb ₂ O ₅	なし	Mm _{1.0} Ni _{4.0} Co _{0.6} Mn _{0.1} Al _{0.3}	100	164	79
比較例 3	水酸化ニッケル	2.0	なし	なし	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	100	100
比較例 4	水酸化ニッケル	2.0	Y ₂ O ₃	なし	Mm _{1.0} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	164	74
比較例 5	水酸化ニッケル	2.0	Y ₂ O ₃	なし	Mg _{1.0} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	165	102

【0052】

表1からは以下のことが明らかである。

(1) Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, Mo および Ta よりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を含有する正極を用いた、実施例 1～11 及び比較例 1, 2 のニッケル水素二次電池の場合、これら元素を含まない比較例 3 の場合と比べて、高温雰囲気下で高容量である。これは、これら元素によって、高温雰囲気下での正極での酸素過電圧が高められたからである。

【0053】

(2) その一方で、Mg 元素を含有する水素吸蔵合金からなる負極を用いた、実施例 1～11 のニッケル水素二次電池の場合、AB₅型の水素吸蔵合金を用いた比較例 1, 2 の場合と比べて、連続充電寿命が長い。このことは、水素吸蔵合金中の Mg 元素が、連続充電時におけるガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成、あるいはその生成による正極へのアルカリ電解液の吸収・保持を抑制したためと考えられる。

【0054】

(3) また、実施例 1, 12, 13, 14 より、室温下での容量については、Y₂O₃粉末やNb₂O₅粉末の添加、コバルト化合物からなる被覆層の形成、あるいは、水酸化ニッケルの高次水酸化ニッケルへの転化により向上させることができるがわかる。

【0055】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明のニッケル水素二次電池は、高温雰囲気下の充電特性及び連続充電特性がともに優れおり、その工業的価値は極めて大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温雰囲気下での充電特性、および、連続充電特性が優れているニッケル水素二次電池の提供を目的とする。

【解決手段】 水酸化ニッケルを含有する正極と、前記正極にセパレータを介して対向して配置されている、水素吸蔵合金を含有する負極と、アルカリ電解液とが容器内に収納されてなり、前記正極は、Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, Mo および Ta よりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を更に含有し、かつ、前記水素吸蔵合金の組成は、一般式： $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}Ty)_z$ （ただし、式中、Ln はランタノイド元素, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr および Hf よりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素であり、T は V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P および B よりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素であり、x, y, z はそれぞれ、 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2.5 \leq z \leq 4.5$ として規定される数値である）で示されるニッケル水素二次電池。

【選択図】 なし

特願 2002-345997

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社